

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-231326

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337
C08G 73/10

(21)Application number : 10-195105

(71)Applicant : MERCK PATENT GMBH
E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 26.06.1998

(72)Inventor : BOEHM EDGAR
OSABE AKIO
AUMAN BRIAN
MELVIN ZASMAN

(30)Priority

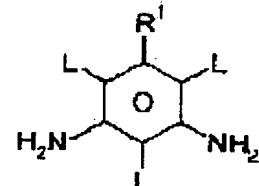
Priority number : 97 97110453 Priority date : 26.06.1997 Priority country : EP

(54) MULTIDOMAIN STN LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE HAVING POLYIMIDE FLUORIDE ALIGNMENT LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to maintain a tilt angle without decreasing or slightly decreasing the tilt angle by incorporating arom. diamine components, etc., into a polyimide fluoride alignment layer and incorporating a specific fluoride compd. as at least one among these components therein.

SOLUTION: The polyimide fluoride alignment layer contains the arom. diamine components and arom. tetracarboxylic acid components or their functional group derivatives. The alignment layer contains at least the one fluoride compd. selected from the compds. expressed by the formula, etc., as at least one among these components in such a manner that the total amt. of the arom. diamine fluorides and arom. tetracarboxylic acid fluorides or their functional group derivatives attains 5 mol.% based on the total amt. of the arom. diamines and arom. tetracarboxylic acid components included in the polyimide. In the formula, R¹ denotes a straight chain or branched chain alkyl fluoride group having 1-16C and L is H or CH₃.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-231326

(43)公開日 平成11年(1999)8月27日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 F 1/1337
C 0 8 G 73/10

識別記号

5 2 5

F I

C 0 2 F 1/1337
C 0 8 G 73/10

5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全25頁)

(21)出願番号 特願平10-195105

(22)出願日 平成10年(1998)6月26日

(31) 110453.4

(32) 1997年6月26日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフティング
Merck Patent Gesell
schaft mit beschrae
nkter Haftung
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーゼ 250

(74)代理人 弁理士 葛和 清司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ化ポリイミド配向膜を有するマルチードメインSTN液晶表示デバイス

(57)【要約】

【課題】 高温硬化処理及び複数回のラビング及びマスキングを含むマルチードメイン液晶ディスプレイの製造方法の条件下で、チルト角をまったく減少させないか又は少ししか減少させないで維持する、STN液晶表示デバイスを提供する

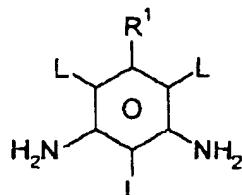
【解決手段】 1画素あたり少なくとも2つのドメインをもつ液晶表示デバイスを供給し、

- a) 対向する側面をもつ液晶層；
- b) 該液晶層のそれぞれの側面にある一組の電極；
- c) 液晶層を配向するためのフッ化ポリイミド配向膜；

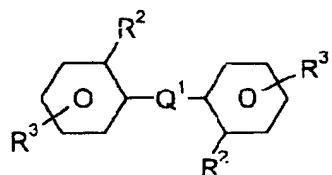
を有する。

【特許請求の範囲】

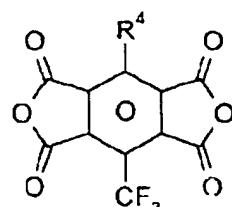
【請求項1】 a) 対向する側面をもつ液晶層；
 b) 該液晶層のそれぞれの側面にある一組の電極；
 c) 各組の電極及び該液晶層の間にある、液晶層を配向するためのフッ化ポリイミド配向膜、を含む一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイス



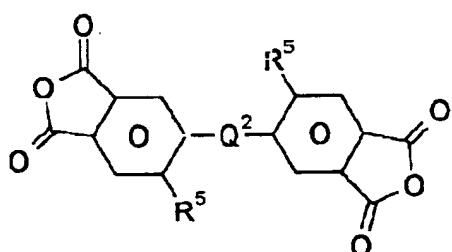
(XVI)



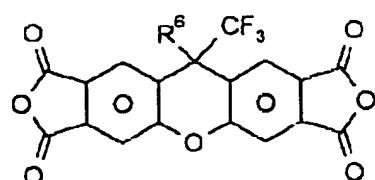
(XVII)



(XVIII)



(XIX)



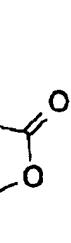
(XX)

式中R¹は、1個から16個の炭素原子をもつ直鎖状又は分枝鎖状のフッ化アルキル基であり、Lは、H又はC₂H₅であり、R²及びR⁵は、互いに独立してH、C₂H₅又

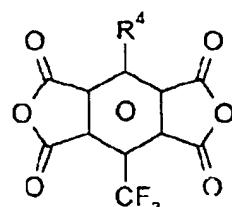
イ_スであって、該フッ化ポリイミド配向膜が、芳香族ジアミン成分及び芳香族テトラカルボン酸成分又はそれらの官能基誘導体を含み、それらの成分中の少なくとも一つとして、式(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX)又は(XX)：

【化1】

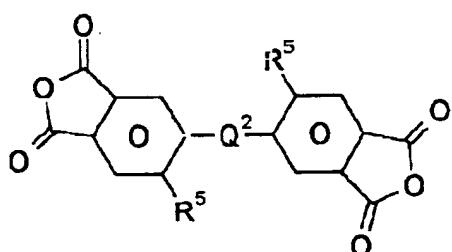
(XVI)



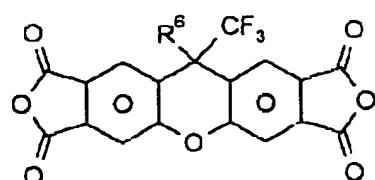
(XVII)



(XVIII)

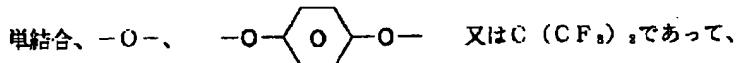


(XIX)



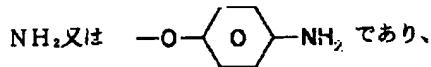
(XX)

はOCF₃であり、R⁴は、H又はCF₃であり、Q¹は、
 【化2】



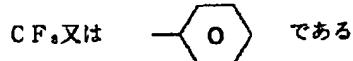
R^2 がHであるときは、 Q^1 は $C(\text{CF}_3)_2$ であり、 R^3 は、

【化3】



Q^2 は、単結合又は $C(\text{CF}_3)_2$ であって、 R^5 がHであるときは、 Q^2 は $C(\text{CF}_3)_2$ であり、及び R^6 は、

【化4】



から選択された少なくとも一つのフッ化化合物を、すべてのフッ化化合物、すなわち該芳香族フッ化ジアミン類及びフッ化芳香族テトラカルボン酸無水物類又はそれらの官能基誘導体の総量がポリイミド中に含まれる芳香族ジアミン類及び芳香族テトラカルボン酸成分の総量基準で少なくとも5モル%となるように含んでおり、また該ポリイミド配向膜が、画素の各ドメインにおいて3°から20°の同じチルト角を誘導し、液晶ディスプレイ中の画素の他のいかなるドメインのチルト角に比較しても、同程度か又は10%を超える減少がみられない、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項2】 請求項1に記載の、フッ化配向膜を含む一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN表示デバイスであって、フレームシール接着剤の硬化及び複数回のラビング及びマスキング、配向膜のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドといった水酸化物、ジエチルエーテルといったジアルキルエーテル、酢酸エチル又は酢酸ブチルといったエステルとの接触を含む製造方法によるものである、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項3】 請求項1に記載の、フッ化配向膜を含む一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、ラビング、マスキング、溶媒及び現像試薬による接触及びフレームシール接着剤を硬化するための加熱を含む一連の工程を2回以上含む前記STN液晶表示デバイス。

【請求項4】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、該フッ化ポリイミド配向膜は芳香族ジアミン成分及び芳香族テトラカルボン酸成分又はそれらの有機官能基誘導体を含み、該成分の少なくとも一つが式(I)、(II)、(VI)から(XI)、(XIII)、(XIV)、(XV)及び(XXI)から(XXV)から選択された、少なくとも1つのフッ化化合物を含有している、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項5】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、ポリイミドに含

まれる芳香族ジアミン及びテトラカルボン酸成分の総量基準で、フッ化化合物、すなわち該芳香族フッ化ジアミン及びフッ化芳香族テトラカルボン酸無水物又はそれらの官能基誘導体の総量が、10モル%から60モル%である、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項6】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、フッ化テトラカルボン酸成分が6FDA(II)、6FCDA(XII)、(XXIV)又は(XXV)の無水物を含むものである、前記STN液晶表示デバイス。

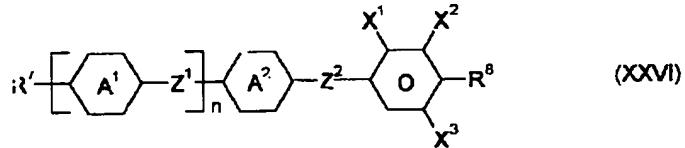
【請求項7】 請求項1に記載のフッ化ポリイミド配向膜を有する、一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、フッ化ジアミン成分がTFMOB(VI)、BDAF(I)、Rf8MPD(IV)又はRf6DAM(III)を含むものである、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項8】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、付加的なジアミン成分が4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジクロロ-5,5'-ジメトキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラクロロビフェニル、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン、ビス(3-アミノフェニル)エーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-2,6-ジメチルフェニル)メタン、2,4-ジアミノ

-1-イソプロピルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジクロロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 6-ジクロロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-クロロベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、1, 4-ジアミノ-5-クロロ-2-メチルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼン、1, 3-ジアミノ-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 4-ジアミノトルエン及びジアミノジフェニルエーテルからなる群より選択されたものである、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項9】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、付加的なテトラカルボン酸成分が、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシベンゾイル)ベンゼン及びそれらの酸無水物及びエステルのような官能基誘導体からなる群から選択されたものである、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項10】 請求項1に記載のフッ化ポリイミド配向膜を有する、一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、芳香族テトラカルボン酸成分がピロメリット酸無水物を含むものである、前記STN液晶表示デバイス。



式中R⁷は、1つ又は2つの隣接しない-CH₂-基を-O-、-CO-、-COO-、-OCO-又は-CH=CH-で置き換えることが可能な1個から12個の炭素原子を含むアルキル基であり、

【化6】

【請求項11】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつ液晶表示デバイスであって、50モル%のピロメリット酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-カルボキシフェニル)プロパン又はビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン及び10モル%から95モル%の2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)ベンジン(VI)、BDAF(I)又はTFMB(IX)及び5モル%から90モル%の4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノビフェニル又はビス(4-アミノフェニル)メタンを含む50モル%の芳香族ジアミン成分からなる前駆体より調製された、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項12】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、50モル%のピロメリット酸2無水物及び60モル%から95モル%の2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)ベンジン(VI)及び5モル%から40モル%のBDAF(I)、Rf₆DAM(III)又はRf₈MPD(IV)を含む50モル%の芳香族ジアミン成分からなる前駆体より調製された、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項13】 請求項1に記載の、フッ化ポリイミド配向膜を有する一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、50モル%のピロメリット酸2無水物及び50モル%の6FDA(I)又は6FCDA(XIII)を含む50モル%テトラカルボン酸成分及び30モル%から60モル%のBDAF(I)及び40モル%から70モル%の4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含む50モル%芳香族ジアミン成分からなる前駆体より調製された、前記STN液晶表示デバイス。

【請求項14】 請求項1に記載の、一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、液晶層が少なくとも1つの式(XXVI)の化合物の混合物を含有するものである、前記STN液晶表示デバイス

【化5】

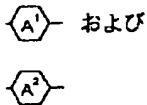
○A¹○ および

○A²○

は、互いに独立してトランヌー1, 4-シクロヘキシレ

ン、1, 4-フェニレン、2-フルオロー-1, 4-フェニレン、3-フルオロー-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロー-1, 4-フェニレン又は3, 5-ジフルオロー-1, 4-フェニレン又は

【化7】



の一つは選択的に、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル又はトランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルであり、Z¹及びZ²は、互いに独立して単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-又は-C≡C-であり、X¹、X²及びX³は、互いに独立してH又はFであり、R⁸は、R⁷と同一であるかQ-Yであり、Qは、-CF₂-、-OCF₂-、-C₂F₄-又は単結合であり、Yは、H、F、Cl又はCNであり、そしてnは、0、1又は2である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一画素（マルチドメインSTN液晶表示デバイス）あたり少なくとも2つのドメインをもち、これらのSTN液晶表示デバイスの製造方法における条件下において安定なチルト角を維持するフッ化ポリイミド配向膜を使用するスーパーツイストネマティック液晶表示デバイス（STN LCD）に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の形態における液晶表示デバイスは、対向する側面をもつ液晶層、液晶層のそれぞれの側面に1組の電極（インジウムースズ酸化物、すなわちITOのような導電体）及び各組の電極と液晶層との間の整列又は配向ポリマー層からなる。

【0003】液晶分子の配向は、例えば配向膜のラビングによって生ずる所望の方向、及び電極を支持する2つの基体、通常はガラス板又はプラスティックシートの内側の面に対し一定の角度をもって生起する。この後者の角度は、チルト角として記載されT. Uchida及びH. Seki *Liquid Crystals Applications and Uses*, B. Bahadur, ed., World Scientific, London, Vol. 3, 1992, pp1-63; G. Baur et al. in *Physics Letters*, Vol. 56A, No. 2, 1976, pp. 142-144; T. J. Scheffer及びJ. Nehring in *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 5, 1977, pp. 1783-1792に述べられている。

【0004】一組の透過性電極は、例えばエッチングにより液晶ディスプレイによって表示される情報に矛盾することのないレイアウトにパターン化される。配向膜は、好適なポリマー又はその前駆体の溶液キャスティング、例えばスピンドルコーティング、ローラーコーティング、ディップ、スプレイ、プリント及び/又はドクター

ブレーディングにより、ITO基体で被膜した2枚のガラス板又はプラスティックシート上に施される。溶媒の除去及び/又はポリマー層の硬化の後、基体を通常布で1方向にラビング又は摩擦する。このラビング工程は、单一の光学的方向を形成する。両方のガラス板又はシートをラビングした後、それらを液晶におけるいわゆるねじれ角を形成するために主要な面に対して垂直軸の周囲に、ある角度で回転させる。

【0005】液晶ディスプレイ用スーパーツイストネマティック（STN）の応用において、液晶のねじれ角は、好ましくは160°から360°の角度の数値であることがC. M. Waters et al. in *Proc. Soc. Displ.*, 3rd Intern. Display Conference, Kobe, Japan, New York, 1985; for STN-LCDs: Y. Kando, T. Nakagomi, S. Hasegawa, C. Mobera in *German Offenlegungsschrift* 3,503,259; for SBE-LCDs: T. J. Scheffer and J. Nehring in *Appl. Phys. Lett.* 45, 1984, p. 1021; for OMI-LCDs: M. Schadt and F. Lennhouts in *Appl. Phys. Lett.* 50, 1987, p. 236; for DST-LCDs: F. Jonas, R. D. Hein in *European Published Specification* 0, 236, 842; for BW-STN-LCDs: K. Kawasaki et al. in *SID 87 Digest*, 391, 20. 6により開示されている。

【0006】セルを作製するために、ガラス板又はシートを、例えばフレーム接着及び/又はディスプレイ領域全体において、適当なスペーサーの使用によって得られる面の間に、スペース又はギャップを均一に保つように有機接着剤を使用して合着する。セルに液晶材料の混合物を注入し、最後に例えば有機接着剤を使用して密封する。この段階で、しばしば偏光膜をラミネーション工程によりガラス又はプラスティック外面に貼着する。偏光膜に加えて、補償層/4板及び光沢増強膜のよう、その他の光学的活性層がしばしば適用される。最後に電気的及びディスプレイデザインにあわせて両方のガラス板又はシートを電気的に結合させる。STN液晶表示デバイスの場合に特に困難な一般的な問題は、それらの視野角の不足である。このパラメータの改良のための効果的な方法は、それぞれアドレスされる液晶ディスプレイデバイスの画素中に異なる配向方向を持つドメインを導入することによって得られ、いわゆるマルチドメインディスプレイとすることにつながる。

【0007】単純化するために、この種のディスプレイのより詳しい説明は、T. Yamamoto, Y. Morizumi, M. Okamoto, Y. Tanaka, N. Fukuoka, H. Hato in *J. SID*, 4/2, 1996, pp. 83-87; Z. Ma, K. Ma, H. Jung, S. Wu, X. Zhu, Y. Liang, J. Guo, J. Yuan, X. Huang in *SID 96 Digest*, 1996, pp. 658-661; J. Li, E. S. Lee, H. Vithana, P. J. Bos in *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, 1996, pp. 1446-1448により開示されているようにデュエル(Duel)-ドメインディスプレイとも呼ばれる、ダブルードメインLCD-ディスプレイを単純化してなされる。

以下は、いかに大きな数のドメインにおいても有効である。ITO電極を通じてアドレス可能なダブルードメインSTNセルそれぞれの基体表面、すなわち画素を、配向方向を互いに対向方向にして2つのドメインに分割する。そのドメインのそれぞれのねじれ角は、標準的なSTNデバイス、すなわちシングルードメインSTN液晶表示デバイス(一般的に160°から360°の間)のために使用されるものと同一範囲内である。それ故にダブルードメイン液晶ディスプレイ中のそれぞれのドメインは第二ドメインに対応する互いに対向する視野角を除いて、同一のコントラストをもった、与えられた情報の半分を表示するシングルセルとみなすことが可能である。

【0008】ドメインが垂直配向方向をもつダブルードメインSTNセルもまた異なる視野角のコントラストの改良につながる旨記載されている。2つの異なるドメインを形成する工程は、配向方向を決定するために、上記のようにポリイミドのような配向膜をラビングするといった従来のSTN-製造方法と類似している。この工程に加えて、ダブルードメインSTN液晶表示デバイスとしては、結果として画素の半分を剥離可能な層で覆うフォトリソグラフィーによりマスキング操作を行う。この後第二ラビング工程が行われる。非マスク領域のみにおける第二ラビングまでの効果は、第一ラビングの方向とは異なるあらかじめ決定された方向になされる。溶媒と共にマスキングを除去した後、異なる配向方向をもつ2種の領域を伴う配向膜を得る。この工程は、STN-液晶表示デバイスのねじれ角を得るために、少なくとも1つの基体において対応して変化させたラビング方向にセルの表面と底面の両面に行う。2つの基体の組立てにおいて、液晶ディスプレイは視野角におけるコントラストの互いの依存性を、互いに補償した個々の画素において2つのドメインをもつ画素の集まりで形成される。

【0009】ラビングされたポリマー膜、すなわち配向方向及びチルト角を制御する膜の使用は、あらゆるカテゴリーの液晶ディスプレイの生産に使用されている工程技術に寄与している。さらにチルト角及びその大きさは、さまざまな電気光学ディスプレイ方式において最も重要である。その液晶ディスプレイの安定性、見易さ及び信頼性は、すべてそのチルト角の大きさ及び安定性に関係する。

【0010】ポリイミドは、液晶ディスプレイにおける配向膜として一般的に公知であり、それらの良好な光学的及び熱的性質のためその成功が証明されている。それらは特にSTN-ディスプレイ素子としても使用される。液晶ディスプレイに使用されるフレームシール剤は、紫外線照射又は加熱暴露することによりシールできる典型的な有機接着剤である。通常使用される熱硬化有機接着剤は、典型的には150°Cから200°Cのピーク温度で数分から数時間の硬化時間で硬化する。配向膜の

ラビングにより生起された配向の効果は、シール剤が配向膜のラビング後に硬化されねばならないので、この温度処理に耐えねばならない。

【0011】マルチードメイン液晶ディスプレイの製造方法において、配向膜における要求はシングルードメイン液晶ディスプレイの要求よりもさらに高い。ある配向方向をもってすでにラビングされた層は、マスキング工程及び上記のとおり異なるラビング方向による第二ラビング工程に導かれるからである。それ故に、配向ポリマー膜及び液晶層中に誘導されるチルト角に直接的に効果をもたらす配向方向は、マスクを形成するフォトリソグラフィー工程で使用するテトラメチルアンモニウムヒドロキシドといった水酸化物のような現像試薬に対して安定であることが必要である。さらにそのポリマー配向膜及び配向方向を、マスクの接触に対して及び配向膜からマスクを除去するために使用するジエチルエーテルといったジアルキルエーテル又は酢酸ブチル又は酢酸エチルといったエステルのような溶媒に対しての安定性ももたねばならない。

【0012】しかしながら、マルチードメイン液晶ディスプレイの製造方法においては、マルチラビング、高温硬化処理及びマスキング工程が配向膜に施された後、観測される画素の他のいかなるドメインのチルト角と比較しても10%以上の減少を示すことがほとんど一般的であることが見出されている。画素のドメインごとのチルト角の差は、マルチードメイン液晶ディスプレイの製造工程中に加えて、配向膜における2つの主要な効果により説明が可能である。

【0013】第一に、すでにラビングされた配向膜を異なる方向にラビングすることにより、液晶の配向能は普通弱められる。このようにして、2重ラビング配向膜により提供されるチルト角は、配向膜として標準的なポリイミドを使用するとき、同様のラビング条件下及び第二ラビングを最適なラビング条件にしたとしても単ラビング配向膜により得られるチルト角と比較して明らかに減少する。

【0014】第二に、初期のチルト角の数値は、マルチードメイン液晶ディスプレイの製造において、すでにラビングされた配向膜がマスキング工程でジアルキルエーテル又はエステル及び水酸化物に接触することによって普通はかなり減少する。ふつう、マルチードメイン液晶ディスプレイ製造方法において、画素のドメインが形成された配向膜の領域の1つは一度ラビングされており、それ故に高チルト角であり、及びその工程の最後までフォトリソグラフィーマスクにより保護されたままになっているが、他方その他の領域は上記の条件にさらされ、この初期チルト角と比較してチルト角の減少を示し、セルの組立て後においては、画素の一組のドメインににおけるチルト角の差の増加をもたらす。

【0015】これらの逆効果に加えて、温度硬化接着剤

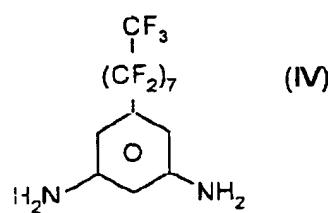
の硬化過程において適用される高温度は、標準的ポリイミド配向膜によって提供されるチルト角の数値を明らかに減少させることもわかった。特にT. Scheffer, による Appl. Phys. Lett., 45, 1984, pp.1021-1023 により記載されているように、より大きなチルト角が要求されるマルチードメインSTN製品において、画素のいくつかのドメインに生起するチルト角の減少がコントラストの著しいロスと視野角依存性の増大をもたらしてしまう。

【0016】これは、T. Scheffer, J. NehringによりLiquid Crystals Application and Uses, B. Bahadur, ed., World Scientific, London, Vol. 1, 1990 で開示されているように時分割セルが直面した時において、より著しいものである。セルの画素の2つのドメイン間ににおける10%を超えるチルト角の減少は、セルの光学的性能において、すでに逆効果を生じるのに十分であることが知られている。それ故にポリイミドが、STN-製品に使用される大きなチルト角をもち、又はマルチードメイン液晶ディスプレイの製造方法において配向膜に施される複数回のラビング、高温硬化処理及びマスキング工程の後、画素の他のいかなるドメインのチルト角と比較して少なくとも、10%を超えるチルト角の減少を示さない必要がある。いくつかのフッ素を含むポリイミドが、中チルト角から高チルト角を備えたシングルードメインSTN液晶表示デバイスの配向膜として好適であることが知られている。

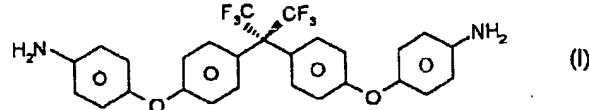
【0017】例えば特開昭63-259515、公開日1988年10月26日、特開平1-180518及び特開平1-180519、公開日1989年7月18日、及び特開平2-4225、公開日1990年1月9日、においてパーフルオロアルキル基を含む液晶ディスプレイのための配向膜として、以下BDAFと略される成分として式(I)の化合物を含むポリイミドが開示されている。

【0018】

【化8】



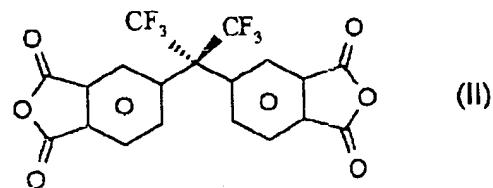
さらにU. S. P. 5, 175, 367において、ポリイミド膜の成分であり、以下TFMOBとして以下に略される式(VI)の化合物が開示されている。



本明細書中において、カッコ内のローマ数字は、その数字の式の略号として使用する。特開昭62-127827、公開日1987年6月10日及び特開昭62-87939、公開日1987年4月22日において、成分として式(I) (BDAF) 及び以下FDAと略される式(II)の化合物を含む液晶用のフッ化配向膜が開示されている。

【0019】

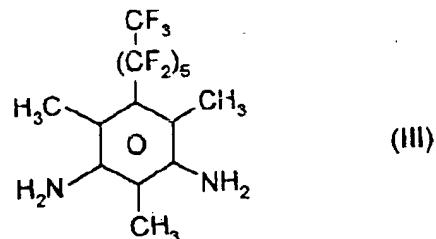
【化9】



WO 9217439において、式(II)及びRf₆DAMとして以下に略される(III)の成分の使用が記載されている。

【0020】

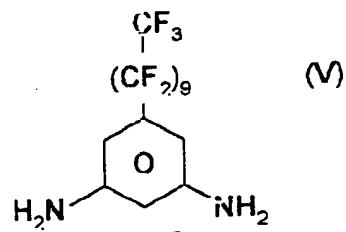
【化10】



U. S. P. 5, 520, 845において液晶配向膜の成分として、以下Rf₈MPD及びRf₁₀MPDと略される式(IV)及び(V)の化合物を開示し、

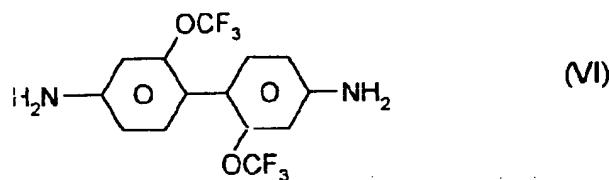
【0021】

【化11】

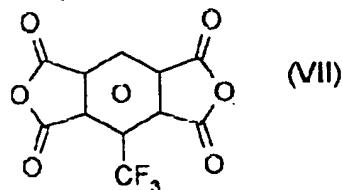


【0022】

【化12】



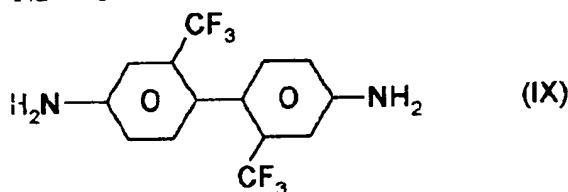
以下それぞれP3FDA及びP6FDAとして略される式(VII)及び(VIII)の化合物は、ポリイミドの成分としてMacromolecules, Vol. 25, No. 13, 1992



U. S. P. 5, 344, 916において、複屈折膜として使用されるポリイミドの成分として以下TFMBとして略される式(IX)の化合物が開示されている。

【0024】

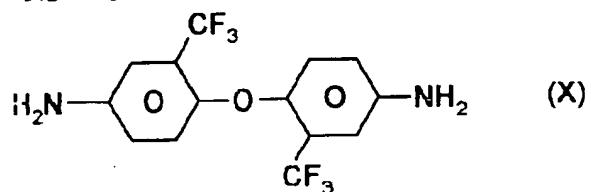
【化14】



European Patent Application EP 413194において、ポリイミドの成分として式(X)の化合物が開示されている。

【0025】

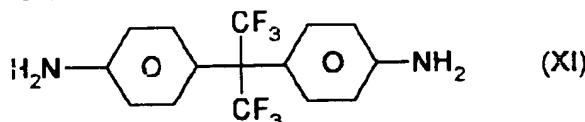
【化15】



European Patent Application EP 415447において、式(XI)の化合物を含む配向膜としてポリイミド膜をもつ液晶デバイスを開示し、

【0026】

【化16】

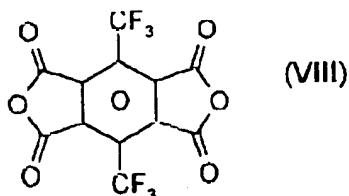


U. S. P. 5, 395, 918において、式中Zが炭素原子数1から3のハロゲン化アルキルであることが可能な式(XII)の化合物を含むポリイミドが開示され、

により開示され、

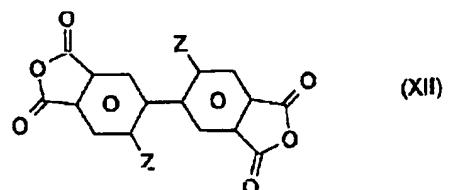
【0023】

【化13】



【0027】

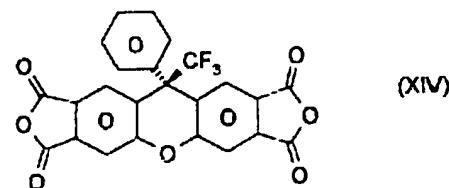
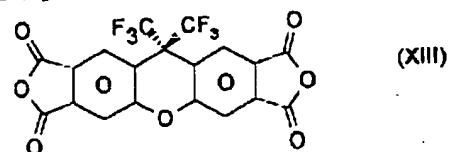
【化17】



U. S. P. 5, 051, 520において、ポリイミドの成分として式(XIII)及び(XIV)の化合物が開示されている。(XIII)及び(XIV)は、以下6FCDA及び3FCDAとしてそれぞれ略される。

【0028】

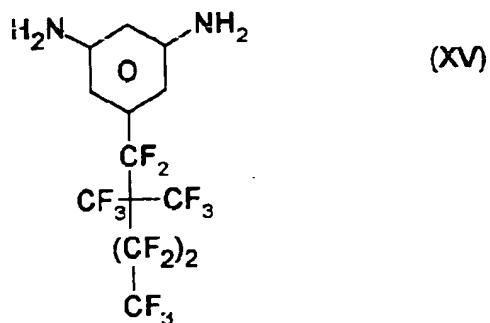
【化18】



最後に、U. S. P. 5, 186, 985において、ベンダントにフッ化鎖をもつポリイミド配向膜が開示されている。これらの配向膜は、以下Rf_bMPDとして略される式(XV)の化合物を含み、5つ又はそれ以上のチルト角を提供することが可能である。

【0029】

【化19】



【0030】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの先行技術文献のいずれにも、上記の高温硬化処理及び複数回のラビング及びマスキングを含むマルチドメイン液晶ディスプレイの製造方法の条件下で、チルト角をまったく減少させないか又は少ししか減少させないで維持する、STN液晶表示デバイスに好適な高チルト角を

提供する、ポリイミド配向膜は開示されていない。

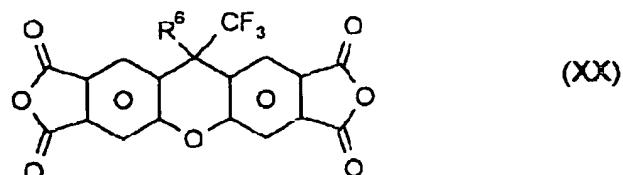
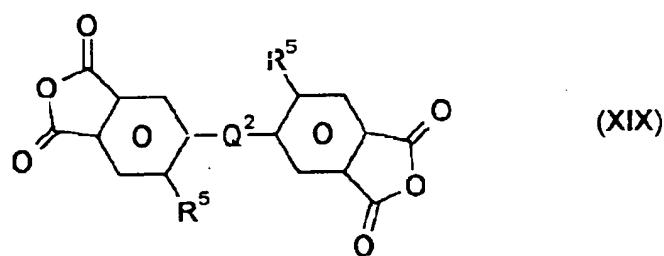
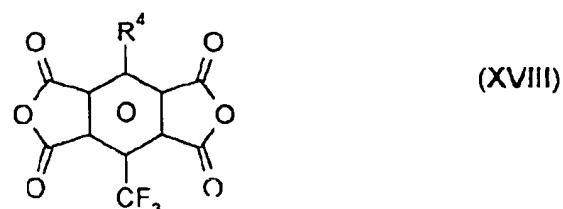
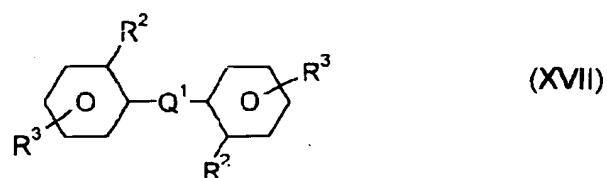
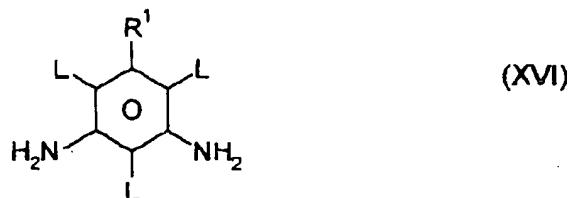
【0031】

【課題を解決するための手段】本発明は、一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスを提供し、

- a) 対向する側面をもつ液晶層；
- b) 該液晶層のそれぞれの側面にある一組の電極；
- c) 各組の電極及び該液晶層の間にある、液晶層を配向するためのフッ化ポリイミド配向膜、を含む一画素あたり少なくとも2つのドメインをもつSTN液晶表示デバイスであって、該フッ化ポリイミド配向膜が、芳香族ジアミン成分及び芳香族テトラカルボン酸成分又はそれらの官能基誘導体を含み、それらの成分中の少なくとも一つとして、式(XVI)、(XVII)、(XVII-I)、(XIX)又は(XX)；

【0032】

【化20】



【0033】式中R¹は、1個から16個の炭素原子をもつ直鎖状又は分枝鎖状のフッ化アルキル基であり、Lは、H又はCH₃であり、R²及びR⁵は、互いに独立し

てH、CF₃又はOCF₃であり、R⁴は、H又はCF₃であり、Q¹は、

【化21】

単結合、-O-、-O--O- 又はC(CF₃)₂であって、

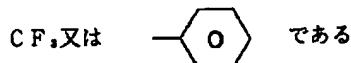
R²がHであるとき、Q¹はC(CF₃)₂であり、R³は、

NH₂又は-O--NH₂であり、

【0034】
【化22】

Q²は、単結合又はC(CF₃)₂であって、R⁵がHであるとき、Q²はC(CF₃)₂であり、及びR⁶は、

【化23】



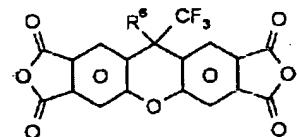
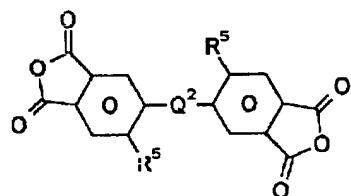
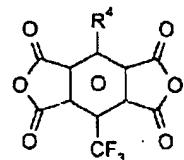
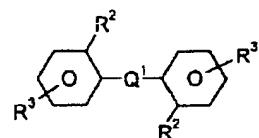
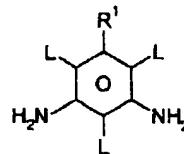
【0035】から選択された少なくとも一つのフッ化化合物を、すべてのフッ化化合物、すなわち該芳香族フッ化ジアミン類及びフッ化芳香族テトラカルボン酸成分類又はそれらの官能基誘導体の総量がポリイミド中に含まれる芳香族ジアミン類及び芳香族テトラカルボン酸成分の総量基準で少なくとも5モル%となるように含んでおり、また該ポリイミド配向膜が、画素の各ドメインにおいて3°から20°の同じチルト角を誘導し、液晶ディスプレイ中の画素の他のいかなるドメインのチルト角に比較しても、マルチドメイン液晶ディスプレイの製造条件、即ち、フレームの接着硬化、マルチラビング、マスク処理、配向膜をテトラメチルアンモニウムクロライドのような水酸化物類、ジエチルエーテルのようなジアルキルエーテル類、又は酢酸エチル又は酢酸ブチルのようなエステル類に接触させることを含む条件が適用された後において、同程度又は10%を超える減少がみられない。フレームシール接着剤の硬化は、紫外線照射又は高温硬化処理により行われる。好ましくは高温硬化処理であって、好ましくは100°Cから200°Cの範囲で硬化する。

【0036】

【発明の実施の形態】本発明によるマルチドメインSTN液晶表示デバイスにおける配向膜として使用されたポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分のポリ縮合-イミド化反応による生成物である。ポリイミドの成分の少なくとも一つは、式(XV)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX)又は(XX)：

【0037】

【化24】



【0038】式中R¹は、1個から16個の炭素原子をもつ直鎖状又は分枝鎖状のフッ化アルキル基であり、Lは、H又はCH₃であり、R²及びR⁵は、互いに独立であってH、CF₃又はOCF₃であり、R⁴は、H又はCF₃であり、Q¹は、

【化25】

単結合、-O-、-O--O- 又はC(CF₃)₂であって、

CF₃又は  である

R²がHであるとき、Q¹はC(CF₃)₂であり、R⁵は、

【0039】

【化26】

NH₂又は-O--NH₂ である、

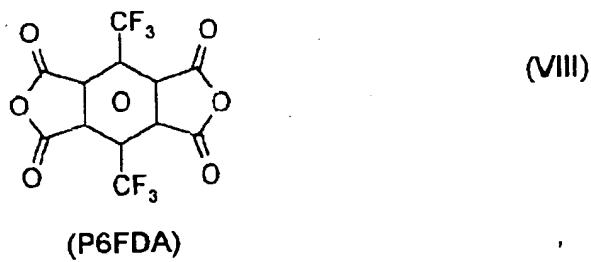
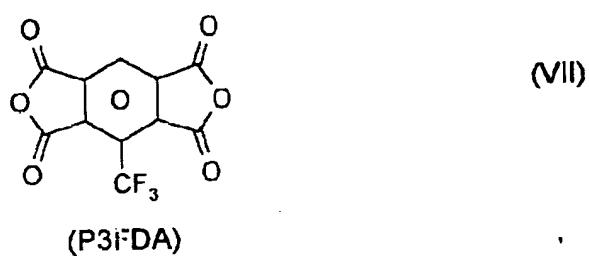
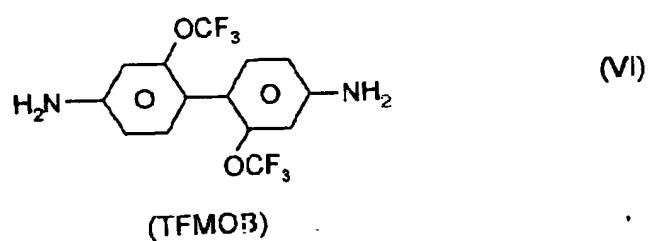
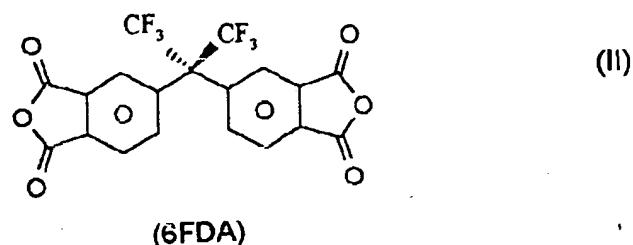
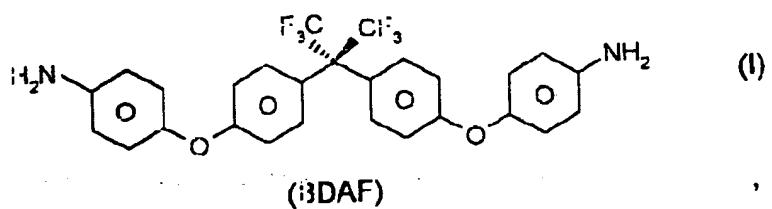
Q²は、単結合又はC(CF₃)₂であって、R⁵がHであるとき、Q²はC(CF₃)₂であり、及びR⁶は、

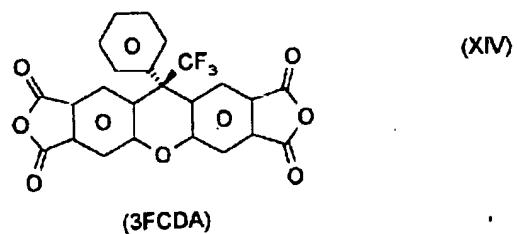
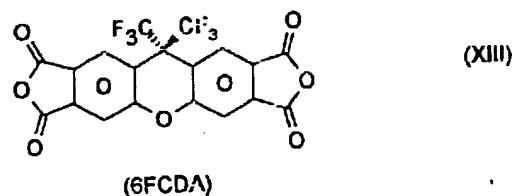
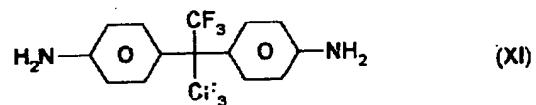
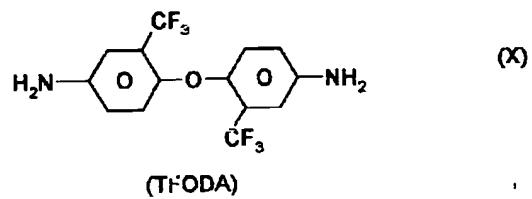
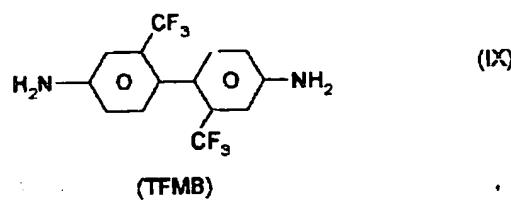
【化27】

から選択された少なくとも1つのフッ化化合物を含む。【0040】本発明によるマルチドメイン液晶ディスプレイに使用されたポリイミド配向膜のための好適なフッ化化合物は、式(I)、(II)、(VI)から(XI)、(XIII)、(XIV)、(XV)及び(XXI)から(XXV)より選択される。

【0041】

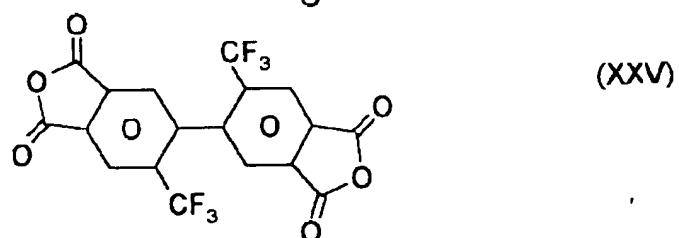
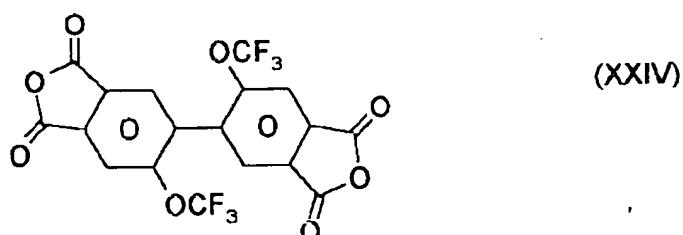
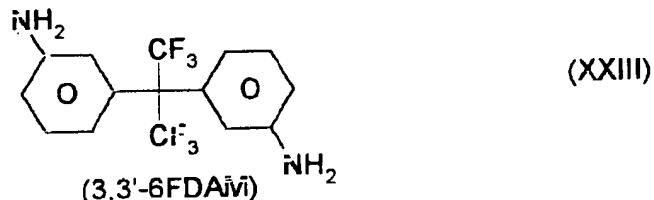
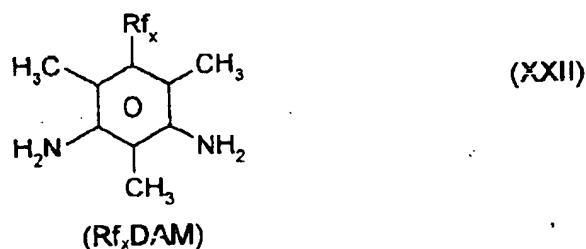
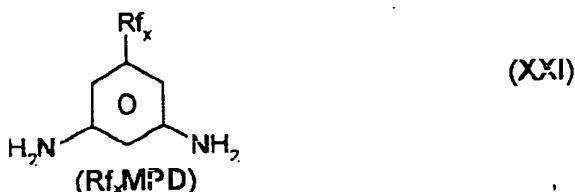
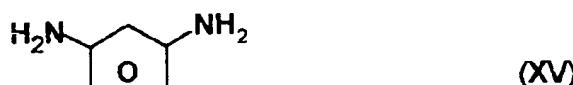
【化28】





【0043】

【化30】



【0044】式(XXI)及び(XXIII)中のRfx_xは、1個から16個の炭素原子をもつ直鎖又は分枝状過フッ化アルキルである。“X”は、過フッ化アルキル基の炭素原子数を示す。

【0045】特に好適な本発明による液晶ディスプレイの配向膜に使用されるフッ化ジアミンはBDAF(I)、TFMOB(VI)、RfxMPD(XXI)又はRfxDAM(XXIII)であり、そして後者のそ

れぞれRfxMPD(IV)、RfxDAM(III)である2つのジアミン化合物は特に好適である。芳香族ジアミン成分には、さらにフッ化ジアミン成分やそれに代わって、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ス

ルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジクロロ-5,5'-ジメトキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラクロロビフェニル、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、
 【0046】1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン、ビス(3-アミノフェニル)エーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-2,6-ジメチルフェニル)メタン、2,4-ジアミノ-1-イソプロピルベンゼン、1,4-ジアミノ-2,5-ジクロロベンゼン、
 【0047】1,4-ジアミノ-2,6-ジクロロベンゼン、1,4-ジアミノ-2,5-ジメチルベンゼン、1,4-ジアミノ-2-クロロベンゼン、1,3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、1,4-ジアミノ-5-クロロ-2-メチルベンゼン、1,4-ジアミノ-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、1,3-ジアミノ-2,4,6-トリメチルベンゼン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2,4-ジアミノトルエン及びジアミノジフェニルエーテルに限定されないが、これらを含むジアミン成分が含まれる。これらのジアミンは、単独又は組み合わせて使用する。

【0048】芳香族ジアミンは、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有機化学の方法]、Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart又は、例えばU. S. 5,175,367及びWO 9217439に記載された公知の方法により調製される。本発明による液晶ディスプレイの配向膜に使用される、特に好適なフッ化テトラカルボン酸成分は、6FDA (II)、6FCDA (XI)、(XXIV) 及び (XXV) の無水物である。

【0049】芳香族テトラカルボン酸成分には、さらに酸フッ化物成分やそれに代わって、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、

3,3',4,4'-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシベンゾイル)ベンゼン及び酸無水物及びエステルのような官能基誘導体には限定されないが、これらを含むテトラカルボン酸成分が含まれる。これらのテトラカルボン酸及び官能基誘導体無水物は、単独又は組み合わせて使用される。これらのテトラカルボン酸及びそれらの官能基誘導体、テトラカルボン酸2無水物は好適である。特に好ましくはピロメリット酸の無水物である。

【0050】テトラカルボン酸又はそれらの官能基誘導体は、例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有機化学の方法]、Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart又は、例えばMacromolecules. Vol. 25, No. 13, 1992に記載された公知の方法により調製される。フッ化物成分、すなわち該芳香族フッ化ジアミン及びフッ化芳香族テトラカルボン酸成分又はそれらの官能基誘導体、すなわち(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX) 又は(XX)の総量は、ポリイミド中に含まれる芳香族ジアミン及びテトラカルボン酸成分の総量の、少なくとも5モル%、好ましくは10モル%から60モル%である。

【0051】重合させるためのフッ化物成分の量が、テトラカルボン酸成分又はジアミン成分それぞれの総モル量に対し5モル%よりも低い場合、その合成ポリイミドにより提供されるチルト角及びマルチードメイン液晶ディスプレイの製造方法の条件でのチルト角の安定性は、高チルトSTN 液晶ディスプレイでの使用には低すぎる傾向があり、不利にも影響する。フッ化物成分の量がテトラカルボン酸成分又はジアミン成分それぞれの総モル量に対し、60モル%より高い場合、ポリイミドは配向能を失う傾向がある。それ故にこの場合のチルト角は、高チルトSTN 液晶ディスプレイでの使用にも低すぎる。

【0052】本発明による液晶表示のための好適な液晶配向膜は、ピロメリット酸2無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、又はビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタンを50モル%と、2,2'-ビス(トリフルオロメトキシ)ベンジジ

ン(VI)、BDAF(I)又はTFMB(IX)を10モル%から95モル%、好ましくは50~90モル%、特に好ましくは80モル%から90モル%、及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノビフェニル又はビス(4-アミノフェニル)メタンを5モル%から90モル%、好ましくは10モル%から50モル%、特に好ましくは10モル%から20モル%を含む芳香族ジアミン成分50モル%から成る前駆体より調製されるポリイミドを含有する。

【0053】その他の特に好適な液晶配向膜は、ピロメリット酸2無水物50モル%と60モル%から95モル%、好ましくは80モル%から95モル%の2,2'-ビス(トリフルオロメトキシ)ベンジジン(VI)及び、5モル%から40モル%、好ましくは5モル%から20モル%のBDAF(I)又はRf₆DAM(II)、Rf₈MPD(IV)の芳香族ジアミン成分50モル%から成る前駆体より調製されるポリイミドを含有する。

【0054】さらにピロメリット酸2無水物を50モル%と6FDA(II)又は6FCDA(XIII)を50モル%、含むテトラカルボン酸成分50モル%と30モル%から60モル%、好ましくは35モル%から55モル%、特に好ましくは40モル%から50モル%のBDAF(I)と40モル%から70モル%、好ましくは45モル%から65モル%及び特に好ましくは50モル%から60モル%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを含む芳香族ジアミン成分50モル%から成る前駆体より調製されるポリイミドは好適である。

【0055】本発明による液晶表示のための特に好適な液晶配向膜は、フッ化ジアミン類より調製されたポリイミド類を含有する。本発明によるマルチードメインSTN液晶ディスプレイデバイスの配向膜として使用されるポリイミドは、N-メチルピロリドン又はN,N-ジメチルアセトアミド溶媒中に、約20°Cから50°Cの環境室温においておよそ等モル量の芳香族テトラカルボン酸成分及び芳香族ジアミン成分の溶液重合により調製される。得られたポリ(アミン酸)溶液は、インジウムースズ酸化物(ITO)被覆されたガラス板上にスピンドルティングによって、希釈、被覆され、次いで100°Cから350°Cの温度で1分間から2時間、好ましくは150°Cから250°Cで30分間から2時間硬化する結果、ポリイミド被膜を形成する脱水及びポリ(アミン酸)の閉環作用をもたらす。ポリイミド被膜は、さらに配向方向を決定するためのラビング処理に付される。従来の配向を制御するための技術については、例えばI. SageによるThermotropic Liquid Crystals, G. W. Gray, ed., John Wiley & Sons, 1987, pp. 75-77及びJ. M. Geary等によるJournal of Applied Physics, Vol. 62, 10, 1987, pp. 4100-4108に記載されている。

【0056】この工程に加えて、本発明によるマルチ-

ドメインSTN 液晶ディスプレイのためのマスキング操作を、例えば画素の一部を剥離可能な層で覆うフォトリソグラフィーにより行う。フォトリソグラフィー工程は、周知の技術であり、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドといった水酸化物又はジエチルエーテルといったジアルキルエーテル又は酢酸エチル又は酢酸ブチルといったエステルのような試薬の使用が含まれる。これに第二ラビング工程が続く。第二ラビングは、非マスキング領域のみに効果があり、第一ラビングとは異なる方向に行われる。例えばジエチルエーテルといったジアルキルエーテルや酢酸エチル又は酢酸ブチルといったエステル、好ましくは酢酸ブチルのような溶媒でマスキングを除去した後、2つの異なる配向方向の領域をもつ配向膜、異なる2つのドメインをもつ液晶ディスプレイを製造することが可能である。この工程は、それぞれの画素にドメインの数に従って繰り返され、STN-液晶ディスプレイのねじれ角となるように対応させて変化させてセルの表面及び底面の両面をラビングする。

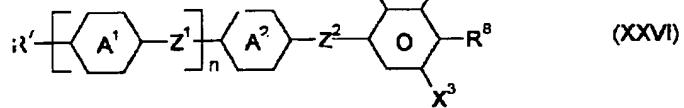
【0057】配向膜の厚さは、典型的には100オングストロームから1000オングストロームであり、ポリマーの量をさまざまに変えるか又は使用するコーティング法により調整することが可能である。一対の基板(すなわち配向制御膜で被覆されたガラス被覆電極)を、それぞれの配向膜が互いに面するように、互いに対向して置き、100°Cから200°C、好ましくは150°Cから190°Cの典型的なピーク温度で硬化する熱硬化性有機接着剤で好ましくは合着させる。それらの間にスペーサーの挿入又はその他の方法によって、予定のスペースを形成する。

【0058】STN製品のための液晶組成物、例えばZLI-2293(Merck KgaA, Germanyにより販売)により該スペースを満たし、充填ホールを接着剤でシールする。第一ラビングの後、本発明において使用されるポリイミド配向膜は、該液晶中に3°から20°のチルト角を誘導する。チルト角の好適な値は4°から18°、特に好ましくは6°から16°の値である。

【0059】上記のマルチードメイン液晶ディスプレイの製造における複数回のラビング及びマスキング及び高温硬化処理が、配向膜に適用された後、画素のそれぞれのドメインの液晶のチルト角は、画素の他のいかなるチルト角と比較して、同程度であるか又は少なくとも10%、好ましくは9%を超えて減少することはない。簡潔にするために、マスキング及び複数回のラビング工程を、互いに独立に試験した。マルチードメイン液晶ディスプレイの製造方法において、両方の工程が配向膜に適用された後で、全体的なチルト角減少を引き起こさないか、又はほとんど引き起こさないためには、これらの工程のそれぞれがチルト角減少を引き起こさないか、又はほとんど引き起こさないようにしなければならないことは明らかである。

【0060】マスキング工程では、その配向膜をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドといった水酸化物又はジエチルエーテルといったジアルキルエーテル又は酢酸エチル又は酢酸ブチルといったエステルのようなフォトリソグラフィーのための試薬に接触させる。酢酸ブチルの使用が、配向膜からのフォトリソグラフィーマスキング除去のために好適である。非マスキング領域即ち非保護領域の第一ラビングの後に得られる初期チルト角はマスキング工程を行うことにより上記の水酸化物及び溶媒に接触する時間によって、9%まで減少させることができた。

【0061】非マスキング領域の第二ラビングにより得られるチルト角の値は、1回しかラビングされない時のチルト角の値と比較して、通常10%より少ない減少しか示さないことが明らかとなった。多くの場合、28%までのチルト角の増加が、(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX)又は(XX)を含むフッ化ポリイミド使用時の第二ラビング後に見られることが明らかとなった。第二ラビングにより誘導されるチルト角の増加は、マスキング工程での水酸化物及び溶媒との接触によって誘導されるチルト角の減少を補償するためとくに有利である。より大きなチルト角が第二ラビングの後に得られる場合、マスキング工程での水酸化物及び溶媒との接触時間の調整によって数値を簡単に減少させることが可能である。それ故にそれぞれのドメイン間でチルト角に差がないか又はほとんど差がない画素をもったマルチードメイン液晶ディスプレイを得ることが可能である。



R⁷は、1つ又は2つの隣接しない-CH₂-基を-〇-、-CO-、-COO-、-OCO-又は-CH=C H-で置き換えることが可能で、1個から12個の炭素原子を含むアルキル基であり、

〔0067〕

【化32】

ホワイトセル)である。その液晶は、液晶層の厚さ方向を通じて、ねじれ配向を示し、互いに実質的に160°から360°の方向をもって2つの配向膜の配向に従う。STNディスプレイには、170°から270°のねじれ角が好適である。90°より大きなねじれ角を、好適なカイラルドーピング成分の液晶混合物、特に180°から265°が好適、の添加により実現することが可能である。

【0063】本発明において使用可能な液晶成分は、ネマティック液晶である。典型的には、液晶媒体は3から30種類の化合物の混合物である。ある場合、40まで及びそれ以上の化合物さえ使用され得る。好ましくは5から25の化合物の混合物から成り、特に好ましくは、7から20の化合物より成る。しかしながら最も好ましくは、8から16の化合物を含む混合物である。

【0064】本発明によるマルチードメインSTNディスプレイデバイスで使用する液晶は、60°C以上、好ましくは70°C以上及び、最も好ましくは80°C以上の透明点をもつ。STN製品のためには少なくとも85°Cさらには90°C以上が好適である。相範囲は、少なくとも80°Cの幅であり、90°C以上の幅であることが好ましい。多くの製品において、この幅は100°Cより大きい。低温保存温度は少なくとも-20°Cであり、好ましくは-30°C、最も好ましくは-40°Cである。

【0065】本発明によるSTNディスプレイのために特に好適な液晶は、好ましくはシアノフェニルシクロヘキサン類を含有する。これらの混合物は、好ましくは付加的又は選択的に、アルキル側鎖に $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基をもつ化合物（すなわちアルケニル化合物）又は環系の間に $-\text{CH}=\text{CH}-$ 架橋基をもつ化合物を含む。ヘテロシリクリック環を含む液晶混合物がさらに好適である。本発明による液晶ディスプレイ中に使用される液晶混合物は、好ましくは少なくとも1つの式(XXVI)の化合物を含む。

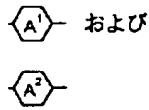
[0066]

〔化31〕

〔A¹〕 および

は、互いに独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン-又は3, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン又は

【化33】



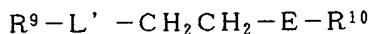
の一つは、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル又はトランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルに置き換えることができ、

【0068】 Z^1 及び Z^2 は、互いに独立して単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、互いに独立してH又はFであり、 R^8 は、 R^7 と同一であるか又は $Q-Y$ であり、 Q は、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 又は単結合であり、 Y は、H、F、C1又はCNであり、そしてnは、0、1又は2である。

【0069】YがH、F又はC1である式(XXVI)による化合物は、スーパーフッ化材料(SFM)として定義され、YがCNである化合物はカルボニル化合物として定義される。

【0070】本発明による使用される液晶混合物における式(XXVI)の1つ又は2つ以上の化合物の比率は、好ましくは15重量%以上であり、さらに好ましくは20重量%である。式(XXVI)1つ又は2つ以上の化合物を40重量%以上、特に50重量%以上を含む液晶混合物は特に好適である。

【0071】本発明により使用される液晶混合物は、好ましくはネマティック又はネマトゲニック(モノトロピック又はアイソトロピック)物質、特にアゾキシベンゼン類、ベンジリデンアニリン類、ビフェニル類、ターフェニル類、フェニル又はシクロヘキシルのベンゾエート類、フェニル又はシクロヘキシルのシクロヘキサンカル



【0074】上記式(XXVI)及び(XXVII)において、 L' 及びEは同一又は異なってもよく、それぞれ互いに独立であって $-\text{Phe}-$ 、 $-\text{Cyc}-$ 、 $-\text{Phe}-\text{Phe}-$ 、 $-\text{Phe}-\text{Cyc}-$ 、 $-\text{Cyc}-\text{Cyc}-$ 、 $-\text{Pyr}-$ 、 $-\text{Dio}-$ 、 $-\text{G}-\text{Phe}-$ 及び $-\text{G}-\text{Cyc}-$ 及びそれらの鏡像異性体から成る群から選択された2価の基である。 Phe は未置換か又はフッ素置換された1, 4-フェニレン、 Cyc はトランス-1, 4-シクロヘキシレン又は1, 4-シクロヘキセニレン、 Pyr はピリミジン-2, 5-ジイル又はピリジン-2, 5-ジイル、 Dio は1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル及びGは2-(トランス(-1, 4-シクロヘキシル)エチル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル又は1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルである。 L' 及びEの一つは、好ましくは Cyc 、 Phe 又は $\text{Phe}-\text{Cyc}$ である。

ボキシレート類、フェニル又はシクロヘキシルのシクロヘキシルベンゾエート類、フェニル又はシクロヘキシルのシクロヘキシルシクロヘキサンカルボキシレート類、シクロヘキシルフェニルベンゾエート類、シクロヘキシルフェニルシクロヘキサンカルボキシレート類、シクロヘキシルフェニルシクロヘキシルシクロヘキサンカルボキシレート類、フェニルシクロヘキサン類、シクロヘキシルビフェニル類、フェニルシクロヘキシルシクロヘキサン類、シクロヘキシルシクロヘキセン類、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキセン1, 4-ビス(シクロヘキシル)ベンゼン類、4, 4'-ビス(シクロヘキシルビフェニル)類。

【0072】フェニル-又はシクロヘキシルピリミジン類、フェニル-又はシクロヘキシルピリジン類、フェニル-又はシクロヘキシルジオキサン類、フェニル-又はシクロヘキシル-1, 3-ジチアソ類、1, 2-ジフェニルエタン類、1, 2-ジシクロヘキシルエタン類、1-フェニル-2-シクロヘキシルエタン類、1-シクロヘキシル-2-(4-フェニルシクロヘキシル)エタン類、1-シクロヘキシル-2-ビフェニリルエタン類、1-フェニル-2-シクロヘキシルフェニルエタン類、ハロゲン化又は非ハロゲン化スチルベン類、ベンジルフェニルエーテル類、トラン類及び置換された桂皮酸類から成る群から選択された物質をさらに含むことが可能である。これらの化合物中の1, 4-フェニレン基はフッ化されていてもよい。

【0073】本発明による電気光学的デバイスに使用された液晶混合物は、式(XXVII)及び(XXVIII)を含む1つ又は2つ以上の誘電的中性化合物を含んでもよい。

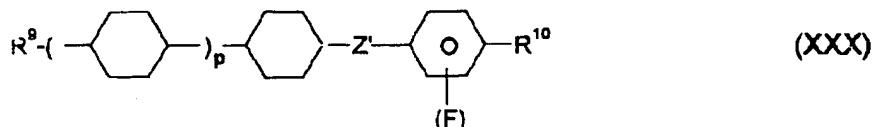
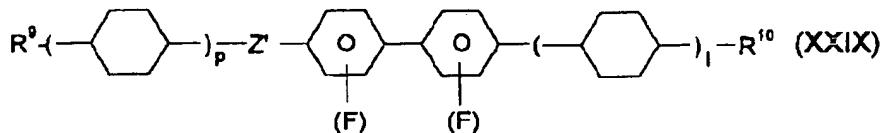
(XXVII)

(XXVIII)

【0075】本発明に使用される液晶は、好ましくは式中の L' 及びEが Cyc 、 Phe 及び Pyr から成る群から選択された式(XXVII)及び(XXVIII)の化合物を含みそして式中の L' 及びEの1つが Cyc 、 Phe 及び Pyr であって、他が $-\text{Phe}-\text{Phe}-$ 、 $-\text{Phe}-\text{Cyc}-$ 、 $-\text{Cyc}-\text{Cyc}-$ 、 $-\text{G}-\text{Phe}-$ 及び $-\text{G}-\text{Cyc}-$ から成る群から選択された式(XXVII)及び(XXVIII)の化合物から同時に1つ又は2以上の選択された成分を1つ又は2以上含む。所望ならば、式中の L' 及びEが $-\text{Phe}-\text{Cyc}-$ 、 $-\text{Cyc}-\text{Cyc}-$ 、 $-\text{G}-\text{Phe}-$ 及び $-\text{G}-\text{Cyc}-$ から成る群から選択された式(XXVII)及び(XXVIII)の化合物から1つ又は2以上の成分が選択される。

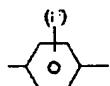
【0076】式(XXVII)及び(XXVIII)の化合物中の R^9 及び R^{10} は、それぞれ互いに独立であって、好ましくは8個までの炭素原子をもつアルキル、ア

ルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ又はアルカノイルオキシである。これらの化合物のほとんどでR⁹およびR¹⁰は互いに異なり、R⁹及びR¹⁰の1つは特にアルキル、アルコキシ又はアルケニルである。



【0078】式中R⁹及びR¹⁰は、式(XXVII)及び(XXVIII)の記載と同様であり、Z'は、単結合又は-CH₂CH₂-であり、I及びPは、互いに独立であって0又は1であり。

【化35】



は、1,4-フェニレン、2-フルオロー-1,4-フェニレン、3-フルオロー-1,4-フェニレン又は2,3-ジフルオロー-1,4-フェニレンである。本発明による液晶混合物中に使用された式(XXVII)から(XX)の化合物の重量比率は、好ましくは0重量%から50重量%、特に5重量%から40重量%が好ましい。

【0079】直接時分割されるか又はアクティブマトリクスでアドレスされる液晶ディスプレイは、好ましくは1つ又は2以上のカルボニトリルの化合物を含む。これはそれぞれの技術により作動するSTNディスプレイにとって特にあてはまる。アクティブマトリクスによりアドレスされない液晶ディスプレイの液晶混合物の重量に対するカルボニトリル成分の比率は、好ましくは少なくとも10重量%及び特に25重量%である。特に好適なのは、式中のYがCNである式(XXVI)の化合物を

用語

BAPP	= 1, 4-ビス[4'-アミノフェノキシ]ベンゼン
CBDA	= シクロブantanテトラカルボン酸2無水物
3FCDA	= 9-フェニル-9-トリフルオロメチル-2, 3, 6, 7-キサンテンテトラカルボン酸2無水物
6FCDA	= 9, 9-ビス(トリフルオロメチル)-2, 3, 6, 7-キサンテンテトラカルボン酸2無水物
6FDA	= 2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン2無水物
6FDAM	= 2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン
3, 3'-6FDAM	= 2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオ

【0077】特に好適なのは、式(XXXIX)及び(XXX)の誘電的中性化合物である下記の群である。

【化34】

1つ又は2以上、少なくとも20重量%含む液晶混合物である。非アクティブアドレスディスプレイの液晶混合物は、好ましくはカルボニトリル化合物を少なくとも30重量%含み、少なくとも6及び特に少なくとも7の液晶化合物の複雑な構成をもつ。もう一つの特に好ましい態様としては、液晶混合物には2-環の成分に対して3-, 4-環の成分の割合が少なくとも0.18%として、式(XXVI)よりなる少なくとも2-環及び3-環のカルボニトリルが少なくとも15%含まれる。

【0080】式(XXVI)及び式(XXVII)から(XXX)の液晶化合物は公知であり、例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有機化学の方法], Georg-thieme-Verlag, Stuttgartに記載されているように、自体公知の方法で調製される。本発明により使用される液晶混合物は、先行技術としてよく知られている。上記のこの種に好適な液晶混合物は、商品名Licristal(登録商標)としてドイツメルク社(Merck KGaA)より、商業的に入手可能である。

【0081】本発明を以下の例によりさらに詳細に示すが、本発明の範囲はこれによって何ら限定されるものではない。すべての物性パラメータは、他に明示のない限り20°Cの温度において得られ、すべての濃度は、重量%である。

	ロプロパン
BDAF	= 2, 2-ビス(4-(アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサ
	フルオロロプロパン
DMSO	=ジメチルスルホキシド

【0082】

ITO	=インジウム/スズ酸化物
KHz	=キロヘルツ
nm	=ナノメーター
NMP	=N-メチルピロリドン
ODA	=4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
P3FDA	=1-(トリフルオロメチル)-2, 3, 5, 6-ベンゼンテ
	トラカルボン酸2無水物
P6FDA	=1, 4-ビス(トリフルオロメチル)-2, 3, 5, 6-ベ
	ンゼンテトラカルボン酸2無水物
PAA	=ポリ(アミン酸)
PI	=ポリイミド
PMDA	=ピロメリット酸2無水物

【0083】

Rf ₆ DAM	=2, 4, 6-トリメチル-5-トリデカフルオロヘキシルベ
	ンゼン-1, 3-ジアミン
Rf ₈ MPD	=5-パーフルオロオクチル-1, 3-フェニレンジアミン
Rf ₁₀ 10MPD	=5-パーフルオロデシル-1, 3-フェニレンジアミン
Rh12Ma	=n-ドデシルアミン
TFMB	=2, 2-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン
TFMBPDA	=2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5
	'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物
TFM-144	=1, 4-ビス[4'-アミノ-2'-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ベンゼン
TFMOB	=2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)ベンジジン
TFMOBPDA	=2, 2-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4', 5, 5
	'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物
TFODA	=2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
ZLI-2293	=85°Cの透明点、10(1KHz, 20°C)の誘電 異方性及び0.1322(20°C, 589nm)の 光学異方性をもつ、シアノフェニルシクロヘキサン 及びビフェニルシクロヘキサンの液晶混合物(Merc k KGaA, Darmstadtにより販売)

【0084】

【実施例】例1

機械的攪拌器及び窒素導入及び排気を装備した100ml反応ケトルにTFMOB(VI)3.843g(1.01ミリモル)及びODA 0.268g(1.34ミリモル)をNMP 38mlとともに加える。ジアミンの溶解後、PMDAパウダー2.911g(13.35ミリモル)を加え、4mlのNMP(全NMP 42ml)ですぐ。ケトルを穏やかな反応温度になるようウォーターバスで冷却する。反応は窒素中室温で一晩攪拌しながら行われ、それから20mlのNMPで希釈される。一部がNMPで3.5%固形分に希釈された粘性

の、光黄色ポリ(アミン酸)溶液が得られる。(粘度56cps, 3000RPMの回転速度での910オングストロームの硬化膜の厚さ)。希釈PAA溶液を、ITO被覆したガラス板上にスピンドルティングした。次にPAA被覆したガラス板を、100°Cで1分間ホットプレート上に置き、次いで180°Cから250°Cで1.5時間オーブン中で硬化した。3枚の被覆されたガラス板は、3つの異なる条件下でラビングした。

【0085】a) 第一の板には、比較としてラビング機(KETEK, Inc.)で一方向で1回レーヨンクロス(YOSHIKAWA YA20R)で以下の条件でバフした。ラビングホイールの半径が50mm、回転速度190rpm、ガラス板

の移動速度25mm/秒、パイルインプレッション0.3mm

b) 第二の板には、1回目のラビング方向と垂直な方向に同条件で2回目のラビングを行った。

c) 第三の板には、同条件で二回目のラビングを行ったが、二回目のラビングは反対方向を行った。

【0086】チルト角の計測のために、被覆ガラス板を2つの部品に分割し、セルを組み立ててそれぞれのラビング方向が互いに反平行になるようにした。ガラス板の間のスペースは、ガラス板の周界に置かれた紫外線硬化接着剤中にグラスファイバーを組み込むことによって50マイクロメーターとし、次いで紫外線照射により接着剤を硬化した。接着した2つの小さなギャップを、セルに注入できるよう残した。液晶混合物を、接着した2つのギャップを通して毛細管現象により注入した。液晶混合物を完全に等方性にするために、完成したセルを120°Cで20分間オーブンで加熱した。テストセルは、チルト角の測定前に室温で冷却し12時間保存した。このチルト角測定及び以下の例は、G. Baur等 Physics Letters, Vol. 56A, No. 2, pp. 142-144, 1976に記載の結晶回転法を使用して行った。

【0087】ポリイミド配向膜及び液晶混合物としてのZLI-2293 (Merck KGaA, Germany) を含む液晶試験セルは、a) の記載に従ってポリイミド配向膜を1

度ラビングしたとき、初期チルト角が8.0°を示した。b) の記載に従って2回目のラビングを垂直方向に行なった配向膜では初期チルト角は、7.8°(-3%偏差)に減少した。c) の記載に従って2回目のラビングを反対方向に行なった配向膜では、わずかに高い値8.4°(5%増加)を示した。

【0088】例2

ジカルボン酸成分としてPMDA及びジアミン成分としてTFMOB及びODAの等モル混合物から成る配向膜としてのポリイミドを使用して例1を繰り返した。ポリイミド配向膜及び液晶混合物としてZLI-2293を含有する液晶テストセルは、例1a) の記載に従って一度ラビングした配向膜のとき、5.1°の初期チルト角を示した。例1b) に記載のように垂直方向に2度目のラビングを行なった配向膜の初期チルト角の値は、4.8°(-6%偏差)に減少した。例1c) の記載に従って反対方向に2度目のラビングを行なった配向膜のときには4.8°(-6%偏差)の数値を示した。

【0089】例3

ジカルボン酸成分としてPMDA及びジアミン成分としてBDAFから成る配向膜としてのポリイミドを使用して例1を繰り返した。テストセルは以下のチルト角を示した。

【表1】

チルト角	ラビング条件
5.1°	例1a) によるラビング
4.9°(-4%偏差)	例1b) による第二ラビング

【0090】例4

ジカルボン酸成分としてPMDA及びジアミン成分として95モル%TFMOB及び5モル%Rf₈MPDから

成る配向膜としてのポリイミドを用いて例1を繰り返した。テストセルは以下のチルト角を示した。

【表2】

チルト角	ラビング条件
9.4°	例1a) によるラビング
9.9°(+5%偏差)	例1b) による第二ラビング
10.7°(+14%偏差)	例1c) による第二ラビング

【0091】例5

ジカルボン酸成分としてPMDA及びジアミン成分としてTFM-144から成る配向膜としてのポリイミドを

用いて例1を繰り返した。テストセルは以下のチルト角を示した。

【表3】

チルト角	ラビング条件
3.1°	例1a) によるラビング
3.7°(+20%偏差)	例1b) による第二ラビング

【0092】例6

ジカルボン酸成分としてPMDA及びジアミン成分として3,3'-6FDAMから成る配向膜としてのポリイ

ミドを用いて例1を繰り返した。テストセルは以下のチルト角を示した。

【表4】

チルト角	ラビング条件
7.3°	例1a) によるラビング
7.1°(-3%偏 差)	例1b) による第二ラビング

【0093】例7

ジカルボン酸成分としてPMDA及びジアミン成分として90モル%TFMOB及び10モル%6FDAMから

成る配向膜としてのポリイミドを用いて例1を繰り返した。テストセルは以下のチルト角を示した。

【表5】

チルト角	ラビング条件
8.3°	例1a) によるラビング
9.0°(+8%偏 差)	例1b) による第二ラビング
10.6°(+28%偏 差)	例1c) による第二ラビング

【0094】比較例C1

100/83/18のモル比のCBDA/BAPP/Rh12Maから成るポリイミドを使用して、例1を繰り返した。このポリイミド配向膜及び液晶混合物としてZLI-2293を含有する液晶テストセルが、例1a)の記載に従ってポリイミド配向膜が一度ラビングされたとき、5.5°の初期チルト角を示した。例1b)の記載に従って垂直方向に2度目のラビングを行った配向膜では、初期チルト角の数値は4.5°(-18%偏差)に減少した。例1c)の記載に従って反対方向に2度目のラビングを行った配向膜では、4.3°(-22%偏差)という数値が観測された。

【0095】比較例C2

ポリイミド配向膜としてSE-3140 (Nissan Chemi

cal, Japan) を使用して例1を繰り返した。ポリイミド配向膜SE-3140及び液晶混合物としてZLI-2293を含有する液晶テストセルが、例1a)の記載に従ってポリイミド配向膜が一度ラビングされたとき、6.4°の初期チルト角を示した。例1b)の記載に従って垂直方向に2度目のラビングを行った配向膜では、初期チルト角の数値は5.8°(-9%偏差)に減少した。例1c)の記載に従って反対方向に2度目のラビングを行った配向膜では、5.7°(-11%偏差)という数値が観測された。

【0096】比較例C3

配向膜としてポリイミドSE-610 (Nissan Chemicals, Japan) を使用して例1を繰り返した。

【表6】

チルト角	ラビング条件
13.4°	例1a) によるラビング
11.8°(-12%偏 差)	例1b) による第二ラビング
10.7°(-20%偏 差)	例1c) による第二ラビング

【0097】例8

ポリイミドにより提供されるチルト角の熱硬化接着剤を硬化するための温度上昇による影響を以下のように検出した: 例1の記載に従って被膜及びラビングした3枚のガラス板の組を180°Cで2時間加熱した。例1に従ってセルを組み立てた後、チルト角を測定した。その被膜ガラス板を加熱した後、例1a)の記載に従ってポリイミド配向膜が1度ラビングされたとき、7.4°の初期チルト角を示し、例1b)の記載に従って垂直方向に2

度目のラビングを行ったガラス板では、7.2°(-3%偏差)に減少した。例1c)の記載に従って反対方向に2度目のラビングを行ったガラス板では、7.2°(-3%偏差)であった。

【0098】例9

配向膜として例2のポリイミドを使用して例8を繰り返した。被膜ガラス板を加熱した後、以下のチルト角を得た。

【表7】

チルト角	ラビング条件
4.9°	例1a) によるラビング
4.4°(-10%偏 差)	例1b) による第二ラビング
4.5°(-8%偏 差)	例1c) による第二ラビング

【0099】例10

配向膜として例3のポリイミドを使用して例8を繰り返

した。被膜ガラス板を加熱した後、以下のチルト角を得た。

【表8】

チルト角	ラビング条件
4.4°	例1a) によるラビング
4.4°(0% 偏差)	例1b) による第二ラビング
4.0°(-9% 偏差)	例1c) による第二ラビング

【0100】例11

配向膜として例7のポリイミドを使用して例8を繰り返した。被膜ガラス板を加熱した後、以下のチルト角を得

チルト角	ラビング条件
7.1°	例1a) によるラビング
7.2°(+1% 偏差)	例1b) による第二ラビング
8.8°(+24% 偏差)	例1c) による第二ラビング

【0101】比較例C4

ポリイミド配向膜として例C1のポリイミドを使用して例8を繰り返した。被膜ガラス板を加熱した後、例1a) の記載に従って1度ラビングされたガラス板では、4.4° のチルト角の数値を示し、例1b) の記載に従って第1ラビングに対して垂直方向に2度目のラビングを行ったガラス板では、4.9° (-9% チルト角偏差) であり、例1c) の記載に従って反対方向に2度目のラビングを行ったガラス板では、4.7° (-13% チルト角偏差) を示した。

【0102】比較例C5

ポリイミド配向膜としてSE-3140を使用して例8を繰り返した。被膜ガラス板を加熱した後、例1a) の

た。

【表9】

記載に従って1度ラビングされたガラス板では、5.4° のチルト角の数値を示し、例1b) の記載に従って第1ラビングに対して垂直方向に2度目のラビングを行ったガラス板では、4.9° (-9% チルト角偏差) であり、例1c) の記載に従って反対方向に2度目のラビングを行ったガラス板では、4.7° (-13% チルト角偏差) を示した。

【0103】比較例C6

ポリイミド配向膜としてSE-610を使用して例8を繰り返した。被膜ガラス板を加熱した後、以下のチルト角を得た：

【表10】

チルト角	ラビング条件
8.7°	例1a) によるラビング
7.4°(-15% 偏差)	例1b) による第二ラビング
7.0°(-20% 偏差)	例1c) による第二ラビング

【0104】例12

ポリイミドにより提供されるチルト角における酢酸ブチルの影響を、以下のように検出した：例1a)、b) 及びc) の記載に従って被覆及びラビングした3枚のガラス板の2組のうち1組を30秒間、酢酸ブチルに浸し、他の1組は同溶媒中に1分間浸した。セルを組み立て、

例1の記載に従ってチルト角を測定した。以下の表は、その数値及び例1で測定された数値に対する偏差を示す：

【0105】

【表11】

a) 一回ラビング	チルト角	基準チルト角	偏 差
浸漬時間 30秒	7.9°	8.0°	-1 %
60秒	8.2°	8.0°	3 %
b) 垂直にラビング			
浸漬時間 30秒	7.7°	7.8°	-1 %
60秒	8.0°	7.8°	3 %
c) 反対方向にラビング			
浸漬時間 30秒	8.3°	8.4°	-1 %
60秒	8.5°	8.4°	1 %

【0106】例13

ポリイミドにより提供されるチルト角におけるテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの影響を、以下のように検出した：例1の記載に従って被覆した2枚のガラス板を2度ラビングした。第二ラビングは、例1 b) の記載に従って第一ラビングの方向に対して垂直に行った。1枚のガラス板を5秒間、テトラメチルアンモニウムヒド

ロキシドに浸し、その他のガラス板を10秒間テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに浸した。セルを組み立て、例1の記載に従ってチルト角の測定を行った。以下の表は、その数値及び例1で測定された数値に対する偏差を示す：

【表12】

垂直にラビング	チルト角	基準チルト角	偏 差
浸漬時間 5秒	7.1°	7.8°	-9 %
10秒	7.3°	7.8°	-6 %

【0107】例14

チルト角における液晶表示画素のコントラスト比の依存性を、以下のように調べた：2つのマルチプレックスSTN-セルの最大コントラストの数値（列の数N=240）を、そのチルト角が8.8°及び8.0°で、すなわち9%のチルト角の減少することを除いて同じくして測定した。異なるセルのチルト角が、異なるラビング条件を用いて得られた。両方のセルにおける最大コントラストは、26V動作電圧で得られた。コントラスト比としてみなすことが可能な、非選択又は選択状態における画素の透明度の比は、同一視野角では8.8°及び8.0°でセルのどちらにおいても1:4であることがわかった。それ故に、チルト角が約10%の偏差を示すときコントラストは維持される。

【0108】チルト角が10%より大きいときのコントラスト変化を決定するために、11.5°及び8.8°、すなわち24%のチルト角減少を示すセルを、上記と同様にして測定した。両方のセルにおける最大コントラストは25V動作電圧で得られた。この場合8.0°のチルト角をもつセルの画素のコントラストは、1:2.6及び同一視野角において11.5°のチルト角をもつセルの画素では、1:4.8であることがわかった。このように、より大きなチルト角の減少により、コントラストの明らかな減少がすでに導かれる。

【0109】例15

ガラス板の中心に対して対称となるように1mm幅及び2cm長のITO層の10本の平行線をもつ、2cm²大の2枚の同一のガラス板に例1に従って、ポリイミド

層をこれらの線の間をそれぞれ0.2mmの間隔をもつて被覆した。これらのガラス板の両方とも配向処理された配向膜を得るために例1 a) の記載に従って、布でラビングした。1枚のガラス板は平行に、その他はITOストライプに対して垂直にラビングした。

【0110】フォトリソグラフィーマスキング処理は、公知の技術により行った。この工程でガラス板は光感応性ポリマー（Photoresist HPR-504 OCGにより販売）層で被覆し、0.5mm幅及び1.5cm長の10本の平行ストライプのパターンにし、それぞれの線を0.7mm間隔として紫外線照射した。ITOストライプに対して平行にラビングしたガラス板に対して、このパターンを、それぞれのITOストライプのそれぞれ半分が紫外線照射に対して光感応性ポリマー層で被覆されるようにしてこれらのストライプに平行に適用した。その他のガラス板に対しては、パターンを紫外線照射の平行ストライプのパターンが中心対称にしてITOストライプに対して垂直に適用した。このようにして、このガラス板上のそれぞれのITOストライプは、それぞれ紫外線照射に対して保護されるか又は紫外線照射にさらされる光感応性ポリマーの領域を変えて被覆した。

【0111】両方の板を10秒間、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに浸し、紫外線照射された光感応性層の部分を除去するために水で入念に洗った。乾燥したガラス板を、例1 c) の記載に従って第一ラビング方向と反対方向に2度目のラビングを行った。光感応性ポリマーの残さを除去するために、ガラス板を1分間酢酸エチルに浸した。

【0112】被膜ガラス板を、一方のガラス板上のITOストライプを他方のガラス板上のITOストライプに対して垂直にならべるという方法でセルに組み立てた。かくして、100の重なっている領域が、ガラス板表面及び底面上にITO層をもつ表示セルを構成することになる。これらの画素のそれぞれの配向膜は、それ故に、それぞれの画素に2つのドメインを形成するため、上記ラビング及びマスキング工程により、反対の配向方向をもつ2つの領域に分割した。

【0113】そのガラス板の間隔を、ガラス板の周界に置かれた熱硬化性接着剤中に好適なスペーサーをとり込むことにより7.2マイクロメーターに設定して、180°Cで2時間接着剤の硬化を行った。接着には2つのギャップをセル注入用に残した。液晶混合物EL1-2293及び好適なカイラルドーパントを毛細管現象によりガラス板間のギャップに注入した。完成したセルを、完全な等方性液晶混合物にするために120°C、20分間

オーブンで加熱した。セルを冷却し、光学的性質を調べる前に12時間室温で保存した。驚くべきことに、視野角依存性がほとんどない優れたコントラストが観測された。チルト角測定にはより大きな画素サイズを必要とするので、これらの条件下におけるチルト角の数値は1cm²サイズの唯一の画素を除き、例1に従ってセルを組み立てることにより得ることが可能である。液晶へのカイラルドーパントの添加は、測定のため行わなかった。画素のそれぞれのドメインのチルト角の数値は、それぞれ7.4°及び6.7°であった。チルト角の減少は、10%であった。

【0114】比較例C7

配向膜として例C1のポリイミドを使用し、例15を繰り返した。セルは視野角の強度の依存性と共に貧弱なコントラストを示すことがわかった。画素のそれぞれのドメインのチルト角の数値はそれぞれ3.2°及び4.1°であった。チルト角の減少は22%であった。

フロントページの続き

(71)出願人 591032596

Frankfurter Str. 250,
D-64293 Darmstadt, Federal Republic of Germany

(71)出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート 1007

(72)発明者 エドガー・ベーム

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラーセ 250

(72)発明者 長部 明生

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラーセ 250

(72)発明者 ブライアン・オーマン

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラーセ 250

(72)発明者 メルビン・ザスマン

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラーセ 250